

特 許 公 報

昭53-30688

⑨ Int.Cl.² 識別記号 ⑤日本分類 庁内整理番号 ④公告 昭和53年(1978) 8 月29 日
C 07 C 57/04 16 B 631.11 6742-43
C 07 C 51/26
C 07 C 51/32 発明の数 1

(全 8 頁)

1

2

⑤アクリル酸の製法

⑭代 理 人 弁理士 小林正雄

①特 願 昭46-92013
②出 願 昭46(1971)11月18日
公 開 昭47-10614
③昭47(1972)5月27日
優先権主張 ③1970年11月18日③西ド
イツ国(D E) ③P2056614.7
⑥発 明 者 リヒアルト・クラベツ
ドイツ連邦共和国6719キルヒ
ハイム・ウンテレル・ワルトウエ
ーク8
同 カール・ハインツ・ワイレルジン
ドイツ連邦共和国6700ルード
ウィツヒスハーフェン・アン・デ
ル・フロシュラツヘ3
同 ハインツ・エルゲルバツハ
ドイツ連邦共和国6703リムブ
ルゲルホーフ・クロプス・ブルク
シュトラーセ23
同 ヘルマン・ウイスツーパー
ドイツ連邦共和国6800マンハ
イム・アルトハイメル・シュトラ
ーセ4
同 ウルリッヒ・レーペルト
ドイツ連邦共和国6700ルード
ウィツヒスハーフェン・ボルジッ
ヒシュトラーセ7
同 ワルテル・フレイ
ドイツ連邦共和国6800マンハ
イム・アム・アウブツケル24
⑦出 願 人 バーデイツシュ・アニリン・ウン
ト・ゾーダ・フアブリク・アクチ
エンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国6700ルード
ウィツヒスハーフェン・カール
ボツシューストラーセ38

⑦特許請求の範囲

1 直列の二つの反応段階において触媒の活性を、
5 それが反応管の入口から出口まで反応ガスの流れ
の方向に連続的に又は段階的に100%まで増大
するように変化させ、そして第2反応段階の出口
において得られる凝縮可能なガスを大部分除去し
た反応ガスを、不活性希釈ガスとしての水蒸気の
10 一部又は全部の代わりに第1反応段階に再供給す
ることを特徴とする、元素状酸素及び水蒸気含有
不活性希釈ガスを含有する混合ガスをを用い、触媒
を装入した反応管中でプロピレンを本質的にアク
ロレインに酸化する第1段階及びアクロレインを
15 さらに酸化してアクリル酸とする第2段階におい
てプロピレンを酸化し、この際プロピレンの初期
濃度が出発混合ガスに対し2モル%を越え、そし
て両段階における空間負荷を各段階ごとに触媒1
ℓにつき毎時プロピレン60ℓより大きくするこ
20 とによる、アクリル酸の製法。

発明の詳細な説明

本発明は、酸化触媒を用いてプロピレンを、中
間段階としてのアクロレインを経て二段階で酸化
することによる、アクリル酸の製法に関する。
25 プロピレンを気相において酸素含有ガス及び水
蒸気の存在下に、高められた温度において固体触
媒上で2段階で酸化してアクリル酸とすることは
公知である。この際プロピレンは第1段階におい
て主としてアクロレインに酸化され、そして生成
30 した混合ガスはアクロレインを分離することなく、
第2段階における第2の触媒上でアクリル酸に酸
化される。

この際第1段階のためには、周期律表第Ⅳa～
Ⅶa族、第Ⅷ族ならびに第Ⅳb～Ⅶb族の元素を
含有する触媒系が提案された。これらの触媒系
の中でテルルを含有する触媒(2酸化テルルもしく
はテルル酸を含有する触媒又はこの種の触媒であ

3

つてビスマス又はアンチモン、場合により隣を含有するもの)が、この反応に普通に用いられる硝石浴反応器の比較的低い浴温度において、アクロレイン生成の特に高い選択性により優れている。この際モリブデン、タングステン及びテルルの酸化物又はコバルト、モリブデン及びテルルの酸化物を含有する触媒が用いられる。提案された他の触媒はたとえば鉄、錫、アンチモン及びバナジン、あるいはニッケル、コバルト、鉄、ビスマス、隣及びモリブデンを酸素のほかに含有し、場合により酸化サマリウム及び酸化タンタルが添加されている。プロピレンをアクロレインに酸化するための前記触媒系の製造及び使用についてはたとえばベルギー特許第705498号明細書に記載されている。

第2段階のためには同様に前記の群から選ばれた酸化触媒が好ましいが、アクロレインをさらに酸化してできるだけ完全にアクリル酸に変えるため、一般に周期律表第Ⅴa族及び第Ⅶa族の元素を用いず、特にセレン又はテルルは全く用いないか又はきわめて少量しか用いてはならないという点で制限を有する。公知の触媒はたとえばコバルト及びモリブデン又はモリブデン、タングステン及びバナジン、又は錫、アンチモン及びモリブデンを酸素のほかに含有する。

有利には酸素のほかにモリブデン、タングステンならびに鉄及び(又は)ニッケル及び(又は)マンガン及び(又は)銅及び場合によりバナジンを含有する触媒が用いられる。この触媒の製造及びアクロレインをアクリル酸に酸化するための使用については特許第666996号明細書及び特公昭48-19296号公報に記載されている。

前記文献の教えるところはすべて、最後に使用プロピレンに対する絶対収率ができるだけ高いアクリル酸に到達することを目ざしている。しかしこの方法を行なうために同様に重要な他の問題点は、十分な程度に考慮されてはいない。

最も重要な問題点は空時収量及び得られる凝縮物中のアクリル酸の濃度である。工業的装置においては実験に際して高い空時収量及び高い濃度を得るために著しい困難を生じた。気相酸化によるアクリル酸合成の工業的1段法又は多段法によれば、1回の導通における高い変化率のために必要な局部的に生成する反応熱の迅速な除去は、きわめて

4

不経済な対策によりこの問題に立ち向う場合にのみ可能となる。たとえば狭い管断面を選ぶか又は低い温度、従つて低い触媒負荷及び管負荷(ガスの線速度)において操作し、さらに酸化すべきガスを多量(40容量%まで)の水蒸気を用いて希釈することにより、触媒上の爆発的燃焼又は少なくとも望ましくない副生物を生ずる過度の酸化から保護しなければならない。用いられたプロピレンに対し理論値の50%以上となる、比較的良好なアクリル酸の絶対収率を得ることができる。しかしこの収率に達するためには、低い空間負荷(高い滞留時間)で操作することを要し、かつ生成したアクリル酸はきわめて希薄な水溶液として得られるにすぎないので、不経済な高いエネルギー費及び投資額を必要とする。

技術的な改良は、これまで努力して得られた1回の導通において高い絶対収率を可能にする指針により、方法が全体として経済的となるように空時収量を高める方向に進んだ。本発明の目的は、前記のような過度の酸化を最低限度まで減少させ、かつ爆発的燃焼過程を確実に防止することのできる安全な酸化法を開発することであつた。

本発明者らは、直列の二つの反応段階において触媒の活性を、それが反応管の入口から出口まで反応ガスの流れの方向に連続的に又は段階的に100%まで増大するように変化させ、そして第2反応段階の出口において得られる凝縮可能なガスを大部分除去した反応器ガスを、不活性希釈ガスとしての水蒸気の一部又は全部の代わりに第1反応段階に再供給することを特徴とする、元素状酸素及び水蒸気含有不活性希釈ガスを含有する混合ガスを用い、触媒を装入した反応管中でプロピレンを本質的にアクロレインに酸化する第1段階及びアクロレインをさらに酸化してアクリル酸とする第2段階においてプロピレンを酸化し、この際プロピレンの初期濃度が出発混合ガスに対し2モル%を越え、そして両段階における空間負荷を各段階ごとに触媒1ℓにつき毎時プロピレン60ℓより大きくすることによるアクリル酸の製法により、前記目的が達成されることを見出した。

この方法によれば、生成するアクリル酸があまりに多量の水で希釈されて得られることを防止することができ、従つて純アクリル酸を得るための仕上処理にはきわめてわずかな時間及びエネルギー

5

一の消費を必要とするにすぎない。もちろんこの種の方法に対しては、技術上の先入見に従う限り、活性触媒物質の希釈により絶対収率が著しく低下すると考えられた。しかし予想外にもそうはならない。本発明方法によればこの種の系の本質的に高い空間負荷が可能となり、すなわち導通量を危険なく著しく高めることができ、この際本発明方法においては従来と同じく用いられたプロピレンに対し約50%の絶対収率が得られる。

触媒を希釈することのさらに他の利点は、合成用蒸気を公知のように水蒸気に比して著しく小さい熱容量を有する返送反応ガスに置き換えることにより、過度の酸化及び局部的過熱の危険を防止しうることである。これにより本発明方法の経済性は従来法に比して著しく改善された。なぜならばこの第2の手段によりアクリル酸は凝縮物中に50重量%の濃度で得られるからである。

本発明方法は具体的には次のように行なわれる。まず出発混合物に対し2モル%を超えるプロピレン濃度を選び、そして毎時プロピレン60ℓを超える空間負荷において、特殊な触媒系とは無関係に80~85モル%を超えるプロピレンもしくはアクロレインの変化率のために必要な浴温を選ぶ。

この混合ガスを反応させるため、活性触媒物質を不活性材料を用いて希釈し、触媒の活性が低下するようにする。この際希釈は、活性が反応管の入口から出口まで絶えず又は階段的に100%まで増加するように行なう。しかし反応管の末端より前ですでに100%に達するようにすることが好ましい。この際好ましくは触媒物質の全量に対し5~50重量%の触媒物質が本発明の手段により希釈される。この場合特に工業上興味あるものは活性触媒物質の10~30重量%の希釈である。言い換えれば、反応管の半分以下の長さからのちに、触媒活性はすべて100%に達することが好ましい。希釈すべき部分における希釈の増加の程度はガスの線速度に依存する。ガスの線速度が高いほど、調節不可能な局部的温度上昇の発生を避けるため、反応管のはじめの部分において活性を著しく低下させなければならない。本発明によれば空の反応管につき60cm/秒を超えるガスの線速度において、希釈すべき層中の活性もしくは活性物質の割合が0から100%まで上昇すること

6

が好ましい。好ましくは活性物質の25~75%の希釈から始め、活性物質の割合を100%まで増大させる。希釈剤としては本反応において不活性であることを必要とし、少なくとも600℃、好ましくは700℃の温度まで熱安定性であり、できるだけ非多孔質の材料であつて、さらに反応条件下に触媒成分と化合物を形成しないものが用いられる。好適なものはたとえば高温で処理されたアルミニウム、ジルコニウム、チタン、マグネシウム又は珪素の酸化物、そのほか高温で熔融する珪酸塩及びアルモシリケート、電極黒鉛、セメント物質、高温で熔融する焼結材料、好ましくはステアタイト、 α -アルミナ又は炭化珪素である。

希釈は好ましくは触媒成形物と、同一又はほとんど同一寸法の不活性材料からの成形物との混合によるか、又は微粉末とした触媒材料及び不活性材料を混合し続いて成形することにより行なわれる。

第2反応段階の終りにおいて得られる、冷却によりアクリル酸、水蒸気及び他の凝縮可能な生成物を除去された反応ガスは、第1反応段階に入る大部分がプロピレン、空気及び場合により水蒸気から成る出発混合ガスに添加混合され、混合の手段もしくは量は返送される戻ガス中の未反応のプロピレン及び酸素を考慮して、第1触媒層への入口の前のプロピレン濃度が全混合ガスに対し2モル%以上、好ましくは4~8モル%となり、そしてプロピレン：酸素：水のモル比が1：1.5~4：0~3、好ましくは1：2~3：0~2となるように定められる。

本発明方法において好ましくは、第1段階においてモリブデン、タングステン及びテルルを酸素のほか含有し、モリブデン：タングステンの原子比が0.03~40：1、好ましくは0.2~25：1であり、そしてテルル含量が0.2~2重量%、好ましくは0.5~1.8重量%である触媒が用いられ、第2段階においてはモリブデン、タングステン及び鉄及び（又は）ニッケル及び（又は）マンガ及び（又は）銅を酸素のほか含有し、かつ場合によりバナジンを含有し、モリブデン：タングステン：鉄〔ニッケル、マンガ及び（又は）銅〕の原子比が1~20：0.01~10：1、好ましくは2~10：0.1~2：1、そしてモリブデン：

7

バナジンの比が6:6~0.2、好ましくは6:0.5~4である触媒が用いられる。本方法の第1及び第2段階のためさらに好適なものは、プロピレンのクロロインへの酸化もしくはクロロインのアクリル酸への酸化のための他の普通の触媒、たとえばドイツ特許第1924496号及び第200425号各公開公報、ベルギー特許第689720号、第746202号及び第738250号各明細書、公開されたオランダ特許出願第7011603号及び特公昭45-22525号公報に記載のものである。

本発明方法によれば各段階ごとに毎時触媒1ℓ当りプロピレン60ℓ以上、好ましくは100ℓ以上(ℓはいずれも標準状態)の高い管負荷及び空の反応管につき60cm/秒以上、好ましくは100cm/秒以上のガスの線速度において、80%以上特に85%以上の変化率ならびに用いられたプロピレンに対し45~50モル%のアクリル酸収率に相当する浴温度が可能となる。

例 1~9

下記例は、本発明方法により最初は若しく希釈された形で用いられ、次いで絶えず又は階段的に増加する濃度で用いられる触媒上に反応ガスを通す場合に、空時収量が希釈されない触媒を用いる場合よりも約2~3倍だけ高いことを示すもので、

8

例2と6は比較例である。この方法における煙道ガスもしくはその一部分の再供給(例9)及びこれに結びつく水蒸気の置換はもはや空時収量を高めることはないが、これに反して得られる水溶液中のアクリル酸濃度を2倍に高める。

実験は詳細には次のように行なわれた。プロピレン(98%)、空気、水蒸気及び場合により1酸化炭素1.8容量%を含有する窒素からの混合物を、2個の直列に連結された長さ4m及び直径25mmの管から成る2段式装置に通す。管は電気的に加熱しうる、攪拌される塩浴中にある。管に入るガスはそれぞれの場合に熱交換器を経てほとんど塩浴の温度に予熱もしくは冷却される。第2段階の200~300℃の熱い反応ガスは2段式急冷系中で、得られる凝縮物を用いて冷却される。第1段階にはモリブデン-タングステン-テルル触媒、第2段階にはモリブデン-タングステン-バナジン-鉄触媒が3×3mmの錠剤の形で装入されている。この装入物は入口層において直径3mmのステアタイト球を用いて希釈されている。

触媒量、希釈比、ガス量浴温及び第1段階に入るプロピレン(98%)の量に対して得られる変化率、アクリル酸収率、第2段階後の残留クロレン収率、空時収量ならびに得られるアクリル酸の凝縮物中の濃度を、第1表に詳細に示す。

煙道
びこ
を高
溶液

プロ
より
混合
直径
に電気
管に
ほと
第2
段式
される。
アルル
テン一
走入さ
至3mm

者に入
れる変
アクロ
リル酸

第 1 表

例	各管の炭煤量 (ml)		ガス量 (ℓ/時)		浴温 (°C)		C ₃ H ₆ 変換率 (モル%)	収 率 (モル%)		空時収量 管当り1日 (g/リットル時)	凝縮物中のア クリル酸濃度 (重量%)
	管 1	管 2	C ₃ H ₆ 空気	H ₂ O N ₂ /CO	管 1	管 2		アクリル 酸	アクロレ イン残り		
1	400(活性物質 25容量%) 900("100")	500(活性物質 100容量%)	60 720 336	—	325 260	325 260	94	55	1.6	22	18~20
2	600("100")	300("100")	36 420 196	—	340 250	340 250	92	45	4	1.1	18~20
3	400("25") 900("100")	400("25") 400("100")	60 720 336	—	330 270	330 270	95	58	1.1	23	18~20
4	400("25") 1100("100")	400("25") 500("100")	90 1080 504	—	325 271	325 271	92	56	1.1	34	18~20
5	200("25") 150("33") 100("50") 1050("100")	400("25") 700("100")	120 1440 660	—	342 255	342 255	94	60	1.5	5.6	24.5
6	1000("100")	500("100")	60 720 336	—	340 250	340 250	88	30/40	3	1.2/1.8	18~20
7	"	"	120 1440 390	—	330 256	330 256	89	53	1.3	4.4	30
8	120("25") 210("33") 140("50") 1030("100")	120("25") 210("33") 140("50") 630("100")	120 1440 820	—	340 272	340 272	95	53	1.4	4.4	20.3
9	"	"	120 1440 147 824	—	335 272	335 272	92	53	1.5	4.4	43.6

11

実施例 10~17

公知の処方により製造された触媒の使用下に、
毎時合計でプロピレン10.0容量部、酸素25.2
容量部、水蒸気5.0容量部及び不活性ガス（少量
の1酸化炭素のほか本質的に窒素）17.28容量
部から成る、新しいプロピレン、新しい空気及び
循環ガスからの混合物を、直列に配置された2個
の反応管中で、第2表に示す温度において2段階
に酸化する。触媒の組成は第2表に示す。第1段
の触媒は混合ガスの流れの方向に25%活性の
0.091容量部、50%活性の0.12容量部及び

12

100%活性の0.91容量部から構成され、第2
段の触媒は50%活性の0.091容量部及び100
%活性の0.73容量部から構成される。触媒の活
性は不活性物質（直径3mmのステアタイト球）を
用いて希釈することにより所望の値に減少させる。
触媒自体は3×3mmの錠剤として用いられる。循
環ガスは第2段階の戻ガスから凝縮可能な反応生
成物を實際上完全に洗浄除去したものである。

凝縮物中のアクリル酸の割合、アクリル酸収率、
10 プロピレンの変化率及びアクリル酸の空時収量を
第2表に示す。

第2
100
の活
)を
せる。
、循
む生
、収率、
段を

第 2 表

実施例	融 媒	第 1 段		第 2 段		浴 温 (°C) 凝縮物中の C_3H_6 アクリル酸 空時収量・ アクリル酸 変換率 収 率 相当り1日 1段 2段 (重量%) (モル%) (モル%) (アクリル酸重量部)	
		第 1 段	第 2 段	第 1 段	第 2 段	1段	2段
10	30重量%の SiO_2 上 $Mo_{10}Ni_{12}Cr_1Fe_{0.5}Bi_{0.5}Sn_{0.5}$ (DOS 2000425、実施例1)		$Mo_9W_1V_1Fe_{1.5}$ (ベルギー特許 第746202号)	362	260 52	91	52 4.0
11	"		Alベレット上 $Mo_{12}V_{10}Sb_1$ (DOS 2038763 実施例1)	390	420 39	76	39 3.0
12	30重量%の SiO_2 上 $Mo_{10}Ni_{12}Cr_1Fe_{0.5}Bi_{0.5}Ga_1$ (DOS 2000425、実施例6)		$Mo_9W_1V_1Fe_{1.5}$ (ベルギー特許 第746202号)	360	260 51	94	53 4.1
13	33%の珪酸アルミニウム上 $Mo_{10}Ni_{10}Co_{0.5}Fe_{1.5}Bi_{1.1}+1\%Sm_2O_3$ (ベルギー特許第738250号、実施例1)		$Mo_9W_1V_1Fe_{1.5}$ (ベルギー特許 第746202号)	390	260 50	79	50 3.9
14	30%の SiO_2 上 $Mo_{12}Ni_1Co_3Fe_2Bi_1P_2K_{0.2}$ (DOS 2020791、実施例1)		$Mo_9W_1V_1Fe_{1.5}$ (ベルギー特許 第746202号)	390	260 52	62	44 3.4
15	$Mo_7Ni_{0.7}Cr_2Te_{0.5}$		$Mo_9W_1V_1Fe_{1.5}$ (ベルギー特許 第746202号)	400	270 47	79	38 2.9
16	$Mo_4W_8Te_{0.5}$ (英国特許第1243794号)		$Mo_9W_1V_1Fe_{1.5}$ (ベルギー特許 第746202号)	365	250 53	94	54 4.2
17	"		Alベレット上 $Mo_{12}V_{10}Sb_1$ (DOS 2038763 実施例1)	365	410 51	90	52 4.0

15

実施例11に対する比較実験

実施例10~17と同じ装置で操作し、ただし第1段にはドイツ特許第2000425号公開公報実施例1に記載の100%活性触媒1.12容量部を用い、第2段階にはドイツ特許第2038763号公開公報実施例1に記載の100%活性触媒0.91容量部を用いた。2個の直列に配置された反応管に、毎時プロピレン100容量部、空気

16

1200容量部及び水蒸気780容量部からの混合物を通す。管1のための浴温は362℃、管2のための浴温は410℃である。92モル%のプロピレン変換率、管当たり1日にアクリル酸1.9重量部の空時収量及び用いられたプロピレンに対し25モル%のアクリル酸収率が得られる。アクリル酸は凝縮物中に14重量%の濃度で得られるにすぎない。